

EDICT OF GOVERNMENT

In order to promote public education and public safety, equal justice for all, a better informed citizenry, the rule of law, world trade and world peace, this legal document is hereby made available on a noncommercial basis, as it is the right of all humans to know and speak the laws that govern them.

GB 24613 (2008) (Chinese): Limit of harmful substances in coatings for toys



BLANK PAGE



ICS 87.040
G 51



中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

GB×××× -××××

玩具用涂料中有害物质限量

Limit of harmful substances in coatings for toys

(征求意见稿)

××××-××- ××发布　　　　　××××-××- ×× 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫局
中 国 国 家 标 准 化 管 理 委 员 会　　发 布

前 言

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 为规范性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：

本标准主要起草人：

本标准××××年××月××日首次发布。

本标准委托全国涂料和颜料标准化技术委员会负责解释。

玩具用涂料中有害物质限量

1 范围

本标准规定了玩具用涂料中对人体和环境有害的物质容许限量的要求、试验方法、检验规则和包装标志等内容。

本标准适用于各类玩具用涂料。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1725 色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定（GB/T 1725-2007，ISO 3251:2003,IDT）

GB/T 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样（GB/T 3186-2006，ISO 15528:2000，IDT）

GB/T 6682 分析试验室用水规格和试验方法（GB/T 6682-1992，neq ISO 3696:1987）

GB/T 6750 色漆和清漆 密度的测定（GB/T 6750-2007，ISO 2811-1:1997,IDT）

GB/T 9750 涂料产品包装标志

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

玩具用涂料 coatings for toys

涂覆在玩具表面能形成涂膜的液体或固体涂料的总称。

3.2

挥发性有机化合物 volatile organic compound (VOC)

在 101.3kPa 标准压力下，任何初沸点低于或等于 250℃的有机化合物。

3.3

挥发性有机化合物含量 volatile organic compound content(VOC content)

按规定的测试方法测试产品所得到的挥发性有机化合物的含量。

4 要求

产品中有害物质限量应符合表 1 的要求。

表 1　有害物质限量的要求

项目		要求
铅含量[a]， mg/kg　≤		600
可溶性元素[a]，mg/kg　≤	锑（Sb）	60
	砷（As）	25
	钡(Ba)	1000
	镉(Cd)	75
	铬(Cr)	60
	铅（Pb）	90
	汞(Hg)	60
	硒(Se)	500
邻苯二甲酸酯类[b]，%　≤	邻苯二甲酸二异辛酯（DEHP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）和邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）总和	0.1
	邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）、邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）和邻苯二甲酸二辛酯（DNOP）总和	0.1
挥发性有机化合物（VOC）含量[c]，g/l　≤		720
苯[c]，%　≤		0.3
甲苯、乙苯和二甲苯总和[c]，%　≤		30

[a] 按产品说明书规定的比例混合各组分样品，并制备厚度适宜的涂膜。在产品说明书规定的干燥条件下，待涂膜完全干燥后，对干涂膜进行测定。粉末状涂料直接进行测定。
[b] 液体样品，先按规定的方法测定其含量，再折算至干涂膜中的含量。粉末状样品或干涂膜样品，按规定的方法测定其含量。
[c] 仅适用于溶剂型涂料。.按产品规定的配比和稀释比例混合后测定。如稀释剂的使用量为某一范围时，应按照推荐的最大稀释量稀释后进行测定。

5 试验方法

5.1 取样

产品取样应按 GB/T 3186 的规定进行。

5.2 检验方法

5.2.1 铅含量的测定按本标准中附录 A 的规定进行。

5.2.2 可溶性元素的测定按本标准中附录 B 的规定进行。

5.2.3 邻苯二甲酸酯类的测定按本标准中附录 C 的规定进行。

5.2.4 挥发性有机化合物的测定按本标准中附录 D 的规定进行。

5.2.5 苯及甲苯、乙苯和二甲苯总和的测定按本标准中附录 F 的规定进行。

6 检验规则

6.1 本标准所列的全部要求均为型式检验项目。

6.1.1 在正常生产情况下，每年至少进行一次型式检验。

6.1.2 有下列情况之一时应随时进行型式检验：

——新产品最初定型时；

——产品异地生产时；

——生产配方、工艺及原材料有较大改变时；

——停产三个月后又恢复生产时。

6.2 检验结果的判定

6.2.1 检验结果的判定按 GB/T 1250 中修约值比较法进行。当检验结果修约为 0，0.0，0.00 时，结果以一位有效数字报出。

6.2.2 报出检验结果时应同时注明配制比例。

6.2.3 所有项目的检验结果均达到本标准的要求时，产品为符合本标准要求。

7 包装标志

7.1 产品包装标志除应符合 GB/T 9750 的规定外，按本标准检验合格的产品可在包装标志上明示。

7.2 对于由双组分或多组分配套组成的涂料，包装标志上应明确各组分配比，对于施工时需要稀释的涂料，包装标志上应明确稀释比例。

附录A

（规范性附录）

铅含量的测定

A.1 原理

干燥后的涂膜，采用适宜的方法除去所有的有机物质，然后采用原子吸收光谱法（AAS）或其他合适的分析方法[如电感欧和等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）等]测定处理后试验溶液中的铅含量。

A.2 试剂

分析测试中仅使用确认为分析纯的试剂，所用水符合GB/T 6682中三级水的要求。

A.2.1 硝酸：约为65%（质量分数），密度约为1.40g/ml，不应使用已经变黄的硝酸；

A.2.2 过氧化氢：约为30%（质量分数），密度约为1.10g/ml；

A.2.3 碳酸镁

A.2.4 硝酸溶液：1∶1（体积比）；

A.2.5 硝酸溶液：2∶98（体积比）；

A.2.6 铅标准贮备溶液：浓度为100mg/L或1000mg/L。

A.3 仪器和设备

普通实验室仪器设备以及下列一些仪器设备

A.3.1 火焰原子吸收光谱仪，仪器工作条件见表A.1；

A.3.2 其他合适的分析仪器（如电感耦合等离子体原子发射光谱仪等)；

A.3.3 粉碎设备：粉碎机，剪刀等；

A.3.4 不锈钢金属筛：孔径1mm；

A.3.5 电热板；

A.3.6 马弗炉：温度能控制在475℃±25℃；

A.3.7 微波消解仪；

A.3.8 天平：精度0.1mg；

A.3.9 坩埚；50ml；

A.3.10 烧杯：50ml；

A.3.11 滤膜（适用于水溶液）：孔径0.45μm；

A.3.12 容量瓶：50ml、100ml等；

A.3.13 移液管：1ml、2ml、5ml、10ml、25ml 等；

A.3.14 玻璃板或聚四氟乙烯板；

所有的玻璃器皿、样品容器、玻璃板或聚四氟乙烯板等在使用前都需用硝酸溶液（A.2.4）浸泡 24h，然后用水彻底清洗并干燥。

A.4 试验步骤

A.4.1 涂膜的制备

将待测样品搅拌均匀。按产品说明书规定的比例（稀释剂无须加入）混合各组分样品，搅拌均匀后，在玻璃板或聚四氟乙烯板（A.3.14）上制备厚度适宜的涂膜。在产品说明书规定的干燥条件下，待涂膜完全干燥（自干漆若烘干，温度不得超过 60℃±2℃）后，取下涂膜，在室温下用粉碎设备（A.3.3）将其粉碎，并用不锈钢筛（A.3.4）过筛后待用。

注 1：对不能被粉碎的涂膜（如弹性或塑性涂膜），可用干净的剪刀（A.3.3）将涂膜尽可能剪碎，无须过筛直接进行样品处理。

注 2：粉末状样品，直接进行样品处理。

A.4.2 样品处理

对制备的试样进行两次平行测试。

本标准提供了下列三种消解样品的方法，实验室可根据条件选用其中一种。

A.4.2.1 干灰化法

称取粉碎后的试样约 0.2g～0.3g (精确至 0.1mg)放入坩埚（A.3.9）内，将 0.5g 碳酸镁（A.2.3）覆盖在坩埚内的试样上。将坩埚置于通风橱内的电热板（A.3.5）上，逐渐升高电热板的温度（不超过 475℃±25℃）至样品被消解成一个焦块，且挥发的消解产物已被充分排出，只留下干的碳质残渣。然后将坩埚放入 475℃±25℃的马弗炉（A.3.6）内，保温直至完全灰化。

在灰化期间应供给足够的空气氧化，但不允许坩埚内的物质在任何阶段发生燃烧。

待盛有灰化物的坩埚冷却至室温后，加入 5ml 硝酸（A.2.1)，然后将坩埚内的溶液用滤膜（A.3.11）过滤并转移至 50ml 容量瓶（A.3.12）中，用水冲洗坩埚和滤膜，所得到的溶液全部收集于同一容量瓶内，然后用水稀释至刻度。同时做试剂空白试验。

注：本方法不适用于氟碳涂料。

A.4.2.2 湿酸消解法

称取粉碎后的试样约 0.1g ～ 0.3g(精确至 0.1mg)置于 50 mL 烧杯（A.3.10）中，加入 7 ml 硝酸（A.2.1)，在烧杯口上加盖一块表面皿，在电热板（A.3.5）上加热使溶液保持微

沸 15 min 左右，继续加热直到产生白烟。将烧杯从电热板上取下，冷却约 5 min，缓慢滴加 1ml～2ml 过氧化氢（A.2.2）三次。每次加入后均需等反应平静后再加入。再次将烧杯放置在电热板上加热，至样品消解完全。如样品消解不完全，取下稍冷，再加入适量浓硝酸（A.2.1）和过氧化氢（A.2.2）一到两次，继续加热使样品消解完全。至残余溶液约 1 ml 左右时，取下烧杯冷却至室温。用约 10 ml 水稀释，然后用滤膜（A.3.11）将溶液过滤并转移至 50 ml 容量瓶（A.3.12）中。用水冲洗烧杯和滤膜，所得到的溶液全部收集于同一容量瓶中，然后用水稀释至刻度。同时做试剂空白试验。

A.4.2.3 微波消解法

称取粉碎后的试样约 0.1 g～ 0.2g(精确至 0.1 mg)置于微波消解罐中，分别加入 5 ml 硝酸（A.2.1），2 ml 过氧化氢（A.2.2）。然后将消解罐封闭，按以下温度程序进行消解：约 10 min 内升至 180℃±5℃，维持该温度 30 min 后降温。消解罐冷却至室温后，打开消解罐，将消解溶液用滤膜（A.3.11）过滤并转移至 50 ml 的容量瓶（A.3.12）中。用水冲洗微波消解内罐和内盖，将洗涤液收集于同一容量瓶中，同时用水冲洗滤膜，所得到的溶液全部收集于同一容量瓶中，然后用水稀释至刻度。同时做试剂空白试验。

采用上述各种方法消解样品时，可根据样品的实际状况确定适宜的消解条件，确保试样中的有机化合物全部被除去，而被测元素不损失。

如果处理后的样品有残渣，残渣应用合适的测量手段[例如 X 射线荧光光谱仪（XRF）]测定，确保无被测元素存在。否则应改变消解条件（例如加入较多的酸液和过氧化氢，并延长加热时间）使被测元素完全溶出。

所得到的消解溶液应在当天完成测试，否则应用硝酸（A.2.1）加以稳定，使保存的溶液浓度c（HNO_3）约为 1mol/l。

A.4.3 测试

本标准以原子吸收光谱仪（A.3.1）为例说明测试过程。实验室也可采用其它合适的分析仪器（A.3.2 或 A.3.3），并根据仪器制造商的相关说明进行操作和测试，但在试验报告中要注明采用的分析仪器。

A.4.3.1 标准工作溶液的配制

选用合适的容量瓶（A.3.12）和移液管（A.3.13），用硝酸溶液（A.2.5）逐级稀释铅标准贮备溶液（A.2.6），配制下列系列标准工作溶液（也可根据仪器及测试样品的情况确定标准工作溶液的浓度范围）：

铅（mg/L）：0.0，2.5，5.0，10.0，20.0，30.0。

注：系列标准工作溶液应在使用的当天配制。

A.4.3.2 试验溶液中铅含量的测定

用火焰原子吸收光谱仪（A.3.1）分别测试标准工作溶液的吸光度，仪器会以吸光度值对应浓度自动绘制出校正曲线。校正曲线应至少包括一个空白样和三个标准工作溶液，其校正系数应≥0.995。否则应重新制作新的校正曲线。

同时测定试验溶液的吸光度。根据校正曲线和试验溶液的吸光度，仪器自动给出试验溶液中铅元素的浓度值。如果试验溶液中铅元素的浓度超出校正曲线最高点，则应对试验溶液用硝酸溶液（A.2.5）进行适当稀释后再测试。

A.5 结果的计算

试样中的铅含量，按下列公式（A.1）计算：

$$C = \frac{(c - c_0)V \times F}{m} \quad \cdots\cdots (A.1)$$

式中：

C ——试样中铅含量，单位为毫克每千克（mg/kg）;

c ——试验溶液中的铅浓度，单位为毫克每升（mg/L）;

c_0 ——空白溶液中的铅浓度，单位为毫克每升（mg/L）;

V ——试验溶液的体积，单位为毫升（ml）;

F ——试验溶液的稀释倍数;

m ——称取的试样量，单位为克（g）。

A.6 精密度

A.6.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差小于10%。

A.6.2 再现性

不同试验室间测试结果的相对偏差小于20%。

表A.1 火焰原子吸收光谱仪工作条件*

元素	测试波长/nm	原子化方法	背景校正
铅（Pb）	283.3	空气-乙炔火焰法	氘灯
* 实验室可根据所用仪器的性能选择合适的工作参数（如测试波长、灯电流、狭缝宽度、空气－乙炔比例、背景校正方式等），使仪器处于最佳测试状况。			

附录B

（规范性附录）

可溶性元素含量的测定

B.1 原理

用 0.07mol/L 盐酸溶液处理干燥后的涂膜，采用检出限适当的分析仪器测定试验溶液中可溶性元素的含量。

B.2 试剂

分析测试中仅使用确认为分析纯的试剂，所用水符合GB/T 6682中三级水的要求。

B.2.1 盐酸：约为37%（质量分数），密度约为1.18g/ml；

B.2.2 盐酸溶液：0.07mol/L；

B.2.3 硝酸溶液：1∶1（体积比）；

B.2.4 锑、砷、钡、镉、铬、铅、汞、硒标准贮备溶液：浓度为100mg/L或1000mg/L。

B.3 仪器和设备

普通实验室仪器设备以及下列一些仪器设备。

B.3.1 检出限适当（见B.8）的分析仪器（如原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪等）；

B.3.2 粉碎设备：粉碎机，剪刀等；

B.3.3 不锈钢金属筛：孔径0.5mm；

B.3.4 天平：精度0.1mg；

B.3.5 加热搅拌装置：该装置应能恒温在37℃±2℃并连续自动搅拌，搅拌子外层应为聚四氟乙烯或玻璃。也可使用能恒温在37℃±2℃的振荡水浴锅；

B.3.6 酸度计：精度为±0.2pH单位；

B.3.7 滤膜（适用于水溶液）：孔径0.45μm；

B.3.8 容量瓶：25ml 、50ml、100ml等；

B.3.9 移液管：1ml、2ml、5ml、10ml、25ml、50ml等；

B.3.10 系列化学容器：总容量为盐酸溶液（B.2.2）提取剂体积的1.6倍～5.0倍；

B.3.11 玻璃板或聚四氟乙烯板。

所有的玻璃器皿、样品容器、搅拌子、玻璃板或聚四氟乙烯板等在使用前都需用硝酸溶液（B.2.3）浸泡24h，然后用水清洗并干燥。

B.4 试验步骤

B.4.1 涂膜的制备

将待测样品搅拌均匀。按产品说明书规定的比例（稀释剂无须加入）混合各组分样品，搅拌均匀后，在玻璃板或聚四氟乙烯板（B.3.11）上制备厚度适宜的涂膜。在产品说明书规定的干燥条件下，待涂膜完全干燥（自干漆若烘干，温度不得超过60℃±2℃）后，取下涂膜，在室温下用粉碎设备（B.3.2）将其粉碎，并用不锈钢金属筛(B.3.3)过筛后待处理。

注 1：对不能被粉碎的涂膜（如弹性或塑性涂膜），可用干净的剪刀（B.3.2）将涂膜尽可能剪碎，无须过筛直接进行样品处理。

注 2：粉末状样品，直接进行样品处理。

B.4.2 样品处理

对制备的试样进行两次平行测试。

使用合适的化学容器（B.3.10），用合适的移液管（B.3.9）将相当于测试试样质量 50 倍、温度为 37℃±2℃的盐酸溶液（B.2.2）与测试试样混合。在搅拌装置（B.3.5）上搅拌 1min 后，用酸度计（B.3.6）测其酸度。如果 pH 值＞1.5，一边搅拌混合液，一边逐滴加入盐酸（B.2.1）调节 pH 值在 1.0～1.5 之间。将混合物避光，再在 37℃±2℃下连续搅拌 1h，然后在 37℃±2℃下放置 1h。接着立即用滤膜（B.3.7）过滤。过滤后的滤液应避光保存并应在一天内完成元素分析测试。若滤液在进行元素分析测试前的保存时间超过 1 天，应用盐酸（B.2.1）加以稳定，使保存的溶液浓度 c（HCL）约为 1mol/L。

注：在整个提取期间，应调节搅拌器的速度，以保持试样始终处于悬浮状态，同时应尽量避免溅出。

B.4.3 测试

按 B.4.2 制备的试验溶液采用检出限适当（见 B.8）的分析仪器（B.3.1）测定可溶性有害元素的含量。

使用任一种分析仪器进行测定时，分析者都应按照仪器说明书或操作手册的规定对其进行操作和测试，并在试验报告中注明采用的分析仪器。

B.5 结果的计算

B.5.1 试样中可溶性元素的含量，按下列公式计算：

$$C = \frac{(c - c_0)V \times F}{m} \quad \cdots\cdots \text{(B.1)}$$

式中：

C ——试样中可溶性元素的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c ——试验溶液的测定浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c_0 ——空白溶液（B.2.2）的测定浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试验溶液的定容体积，单位为毫升（ml）；

F ——试验溶液的稀释倍数；

m ——试样质量，单位为克（g）。

B.5.2 结果的校正

由于本测试方法精确度的原因，在测试结果的基础上需经校正得出最终的分析结果。即公式（B.1）中的计算结果应减去该结果乘以表 B.1 中相应元素的分析校正系数的值，作为该元素最终的分析结果报出。

表 B.1 各元素分析校正系数

元素	锑(Sb)	砷(As)	钡(Ba)	镉（Cd）	铬（Cr）	铅（Pb）	汞（Hg）	硒（Se）
分析校正系数 /（%）	60	60	30	30	30	30	50	60

示例：铅的计算结果为 120mg/kg，表 1 中铅的分析校正系数为 30%，则最终分析结果＝120-120×30%＝84mg/kg。

B.6 测试方法的检出限

按上述分析方法测定可溶性元素含量，其检出限不应大于该元素限量的十分之一。分析测试方法的检出限一般被认为是空白样测试值标准偏差的 3 倍，上述空白样测试值由实验室测试。

B.7 精密度

B.7.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差小于 20%。

B.7.2 再现性

不同试验室间测试结果的相对偏差小于 33%。

附录 C

（规范性附录）

邻苯二甲酸酯类的测定-气质联用法

C.1 原理

用丁酮溶剂对试样中的邻苯二甲酸酯类进行超声波提取，对提取液定容后，用气相色谱/质谱联用仪（GC-MS）测定，采用全扫描的总离子流色谱图（TIC）和质谱图（MS）进行定性，选择离子检测（SIM）和外标法进行定量。

C.2 材料和试剂

C.2.1 载气：氦气，纯度≥99.999%；

C.2.2 稀释溶剂：丁酮，分析纯或以上级别；

C.2.2 校准化合物：邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）、邻苯二甲酸二异辛酯（DEHP）、邻苯二甲酸二辛酯（DNOP）、邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）、邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP），纯度≥98%（质量分数）；

C.2.3 标准储备溶液：分别准确称取适量的邻苯二甲酸酯类校准化合物，用丁酮（C.2.2）配制成浓度为 5000mg/L 的标准储备溶液；

注：标准储备溶液在 0℃～4℃冰箱中保存，有效期 6 个月。

C.2.4 混合标准工作溶液：采用逐级稀释的方法，用丁酮（C.2.2）稀释成适用浓度的混合标准工作溶液。

注：标准工作溶液在 0℃～4℃冰箱中保存，有效期 3 个月。

C.3 仪器和设备

C.3.1 气相色谱/质谱联用仪（GC-MS）；

C.3.2 进样器：微量注射器，10μl；

C.3.3 样品瓶：约 10ml 的玻璃瓶，具有可密封的瓶盖；

C.3.4 离心机；

C.3.5 容量瓶：50ml，100ml 等；

C.3.6 具塞锥形瓶：50ml 等；

C.3.7 粉碎设备：粉碎机、剪刀、不锈钢刀片等；

C.3.8 不锈钢金属筛：孔径 5mm；

C.3.9 超声波发生器：功率 500W；

C.3.10 滤膜（适用于有机溶剂）：孔径 0.45μm；

C.3.11 天平：精度 0.1mg。

注：邻苯二甲酸酯类是实验室内常见的污染物，试剂、溶剂和玻璃器皿等均可能被邻苯二甲酸酯类污染，而造成干扰。因此分析过程中，避免使用塑料器皿。此外，玻璃器皿于使用前，必须放在高温炉中以 400℃烘烤 2h～4h，或以分析纯溶剂冲洗。

C.4 气相色谱-质谱测试条件

色谱柱：30m×0.25mm×0.25μm，DB-5 石英毛细管柱或相当型号；

柱温：起始温度 60℃保持 0.75min，然后以 30℃/min 升至 180℃，保持 1min，再以 15℃/min 升至 280℃，保持 7min；

进样口温度：280℃；

色谱-质谱接口温度：280℃；

离子源温度：230℃；

载气流速：1.0ml /min；

进样方式：不分流进样，0.75min 后开阀；

进样量：1.0μl；

电离方式：EI；

电离能量：70eV；

测定方式：全扫描的总离子流色谱图（TIC）和质谱图（MS）进行定性，选择离子检测（SIM）和外标法进行定量。

注 1： 在 C.4 的气相色谱-质谱测试条件下，6 种邻苯二甲酸酯的参考保留时间和选择离子及其丰度比参见表 C.1；总离子流色谱图和选择离子色谱图参见图 C.1、C.2、C.3、C.4、C.5。

注 2：也可根据所用气相色谱-质谱联用仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱-质谱测试条件。

C.5 测试步骤

C.5.1 定性分析

C.5.1.1 按产品说明书规定的比例混合各组分样品，搅拌均匀后，称取适量试样，置于样品瓶（C.3.3）中，加入适量的丁酮（C.2.2）稀释试样，于超声波发生器（C.3.9）中提取 10min，放置 5min 左右，使不溶物沉淀，也可使用离心机（C.3.4）离心分离，使不溶物沉淀，供 GC-MS 分析。

C.5.1.2 取一定量的待测试验溶液上层清液注入 GC-MS（C.3.1）中，按 C.4 的气相色谱-质

谱测试条件，记录总离子流质谱图和选择离子色谱图，定性鉴定试样中有无 C.2.2 中的校准化合物。如果试样中无 C.2.2 中的校准化合物，就无需进行下列步骤的测试，以方法的检出限报出检验结果。若待测试验溶液和标准工作溶液的总离子流质谱图或选择离子色谱图中，在相同的保留时间有色谱峰出现，则根据每种邻苯二甲酸酯类的种类和丰度比进行确证。

注：粉末状样品、固态样品，直接进行样品处理。

C.5.2 试验溶液的制备

对制备的试样进行两次平行测试。

C.5.2.1 液态样品的制备

称取混合并搅拌均匀后的试样 1g（精确至 0.1mg），置于 50ml 具塞锥形瓶（C.3.6）中，加入 20ml 丁酮（C.2.2）稀释试样，于超声波发生器（C.3.9）中提取 10min，冷却后，用滤膜（C.3.10）过滤提取液置于 50ml 容量瓶（C.3.5）中。残渣再用 20ml 丁酮（C.2.2）超声提取 5min，合并滤液，用丁酮（C.2.2）定容至 50ml 容量瓶（C.3.5）中，供 GC-MS 分析。

C.5.2.2 固态样品的制备

在室温下用粉碎设备（C.3.7）将其取下并粉碎，颗粒尺寸应小于 5mm×5mm，也可用不锈钢金属筛(C.3.8)过筛。称取粉碎、过筛后的试样 1g(精确至 0.1mg)，置于 50ml 具塞锥形瓶（C.3.4）中，加入 20ml 丁酮（C.2.2）稀释试样，于超声波发生器（C.3.9）中提取 20min，冷却后，用滤膜（C.3.10）过滤提取液置于 50ml 容量瓶（C.3.5）中。残渣再用 20ml 丁酮（C.2.2）超声提取 5min，合并滤液，用丁酮（C.2.2）定容至 50ml 容量瓶（C.3.5）中，供 GC-MS 分析。

注： 粉末状样品，直接进行样品处理。

C.5.3 标准工作曲线的绘制

C.5.3.1 气相色谱-质谱联用仪的参数优化

按 C.4 的气相色谱-质谱测试条件，每次都应该使用已知的校准化合物对其进行最优化处理，使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

C.5.3.2 系列标准工作溶液峰面积的测定

按 C.4 的气相色谱-质谱测试条件，用 10μl 注射器分别取 1μl 系列标准工作溶液(C.2.4)进样，对定量选择离子（参见表 C.1）进行峰面积结分，DINP 和 DIDP 应分别将其所有同分异构体的色谱峰组的基线拉平后积分，计算其峰面积的总和。每一种标准工作溶液进样 2 次，取平均值，其相对偏差应≤5%。

C.5.3.3 绘制标准工作曲线

以峰面积 A 为纵坐标，相应浓度 c（mg/L）为横坐标，绘制标准工作曲线。标准工作曲线应至少包括一个空白样品和 3 个标准工作溶液，其校正系数应≥0.995，否则应重新制作新的标准工作曲线。

C.5.4 定量测定

取经 C.5.2.1 或 C.5.2.2 处理后的滤液 1.0μl 注入气相色谱/质谱联用仪（C.3.1）中，按 C.4 的气相色谱-质谱测试条件，记录总离子流质谱图和选择离子色谱图。根据待测试验溶液中被测物含量情况，对待测试验溶液的定量选择离子（参见表 C.1）进行峰面积积分，按公式（C.1）采用外标法定量。

标准工作溶液和待测试验溶液中每种邻苯二甲酸酯类的相应值均应在仪器检测的线性范围内。若待测试验溶液含量超出线性范围，应适当稀释后再测定。

C.5.5 结果计算

直接从标准工作曲线上读取待测试验溶液中每种邻苯二甲酸酯类的浓度。

待测试验溶液中每种邻苯二甲酸酯类的含量按下列公式计算：

$$X_i = \frac{c_i \times V \times F}{m \times S} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (C.1)$$

式中：

X_i——待测试验溶液中邻苯二甲酸酯i的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c_i——从标准工作曲线中读取的邻苯二甲酸酯i的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V——待测试验溶液的定容体积（50ml），单位为毫升（ml）；

m——测试试样的质量，单位为克（g）；

S——测试试样的不挥发物含量，以质量分数（%）表示；

F——稀释因子。

平行测试两次，X_i取两次测试结果的平均值。计算结果表示到个位数。

注 1：试样的不挥发物含量按 GB/T 1725 中的规定进行测定，试验条件为：(105±2)℃/3h，或商定。

注 2：粉末状样品和固态样品的不挥发物含量按 100%计算。

C.5.6 测试方法检出限

DBP、BBP、DEHP、DNOP：10mg/kg；

DINP、DIDP：50mg/kg。

C.6 精密度

C.6.1 重复性

同一操作者两次测试结果的相对偏差小于 10%。

C.6.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差小于 20%。

表 C.1 6 种邻苯二甲酸酯的测定参数

组别	邻苯二甲酸酯名称	保留时间（min）	特征碎片离子		
			定量	定性	丰度比
1	邻苯二甲酸二丁酯（DBP）	9.634	149	150、205、223	100：09：06：07
	邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）	12.020	149	150、206、238	100：12：23：03
	邻苯二甲酸二异辛酯（DEHP）	13.044	149	150、167、279	100：11：31：05
2	邻苯二甲酸二辛酯（DNOP）	14.420	279	261、390	100：06：02
	邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）	13.220～17.000	293	347、418	100：11：08
	邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）	13.800～18.000	307	321、446	100：08：05

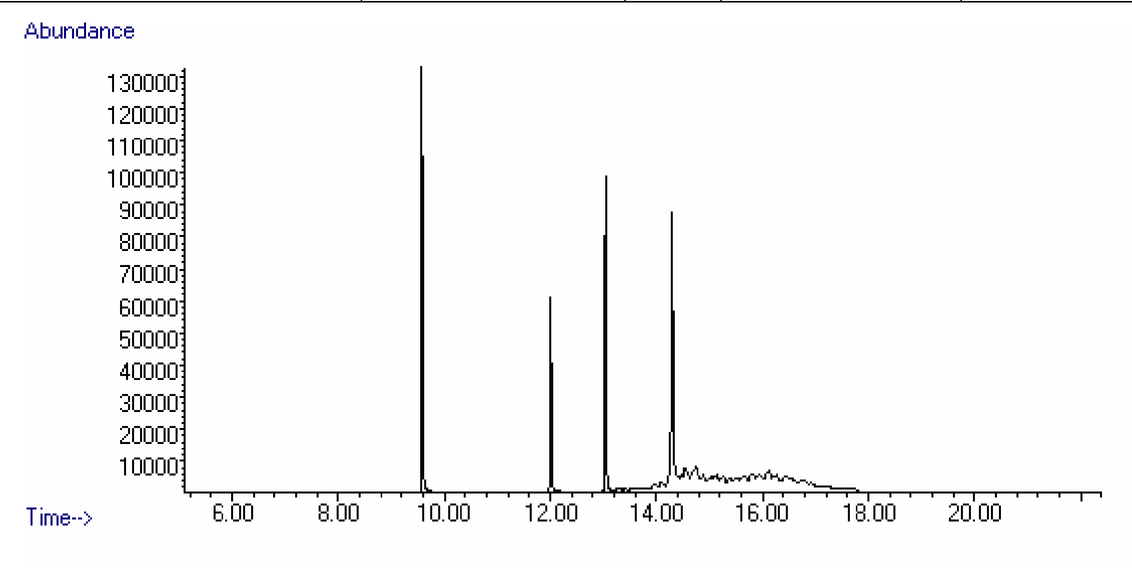


图 C.1 6 种邻苯二甲酸酯的 GC-MS 总离子流色谱图

(DBP、BBP、DEHP、DNOP 浓度为 10mg/L；DINP、DIDP 浓度为 40mg/L)

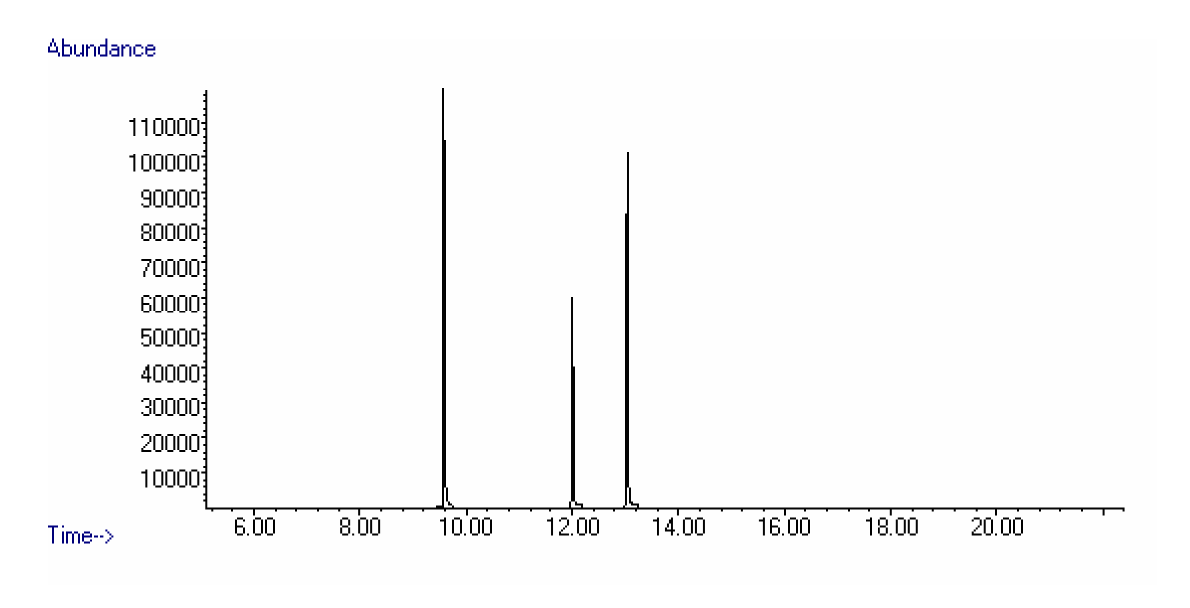


图 C.2　DBP、BBP、DEHP 的 GC-MS 选择离子色谱图

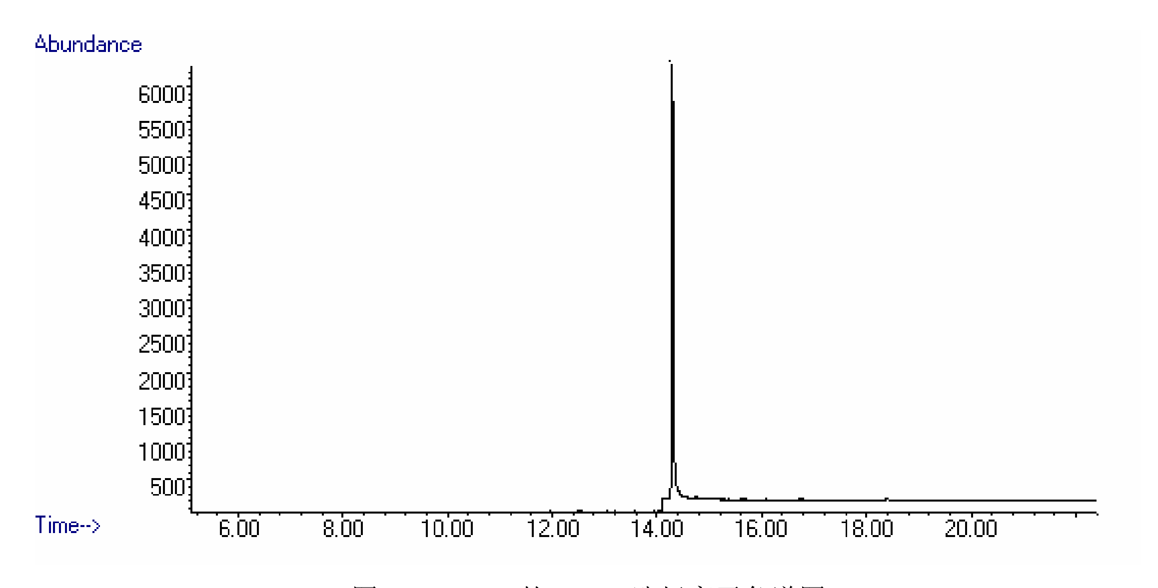


图 C.3　DNOP 的 GC-MS 选择离子色谱图

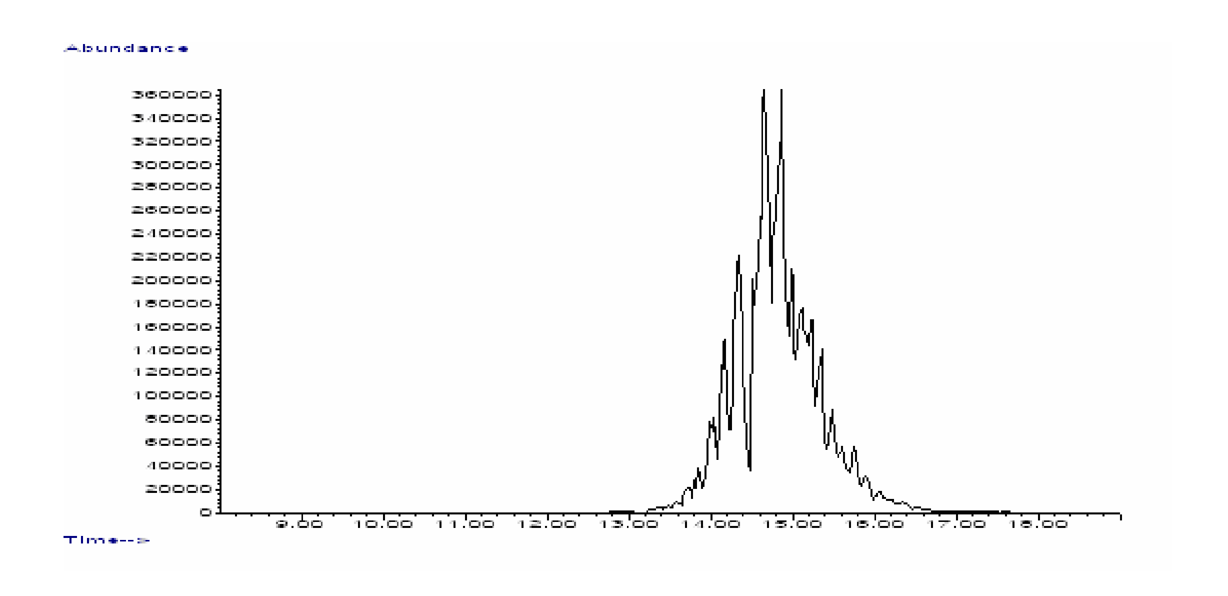


图 C.4　DINP 的 GC-MS 选择离子色谱图

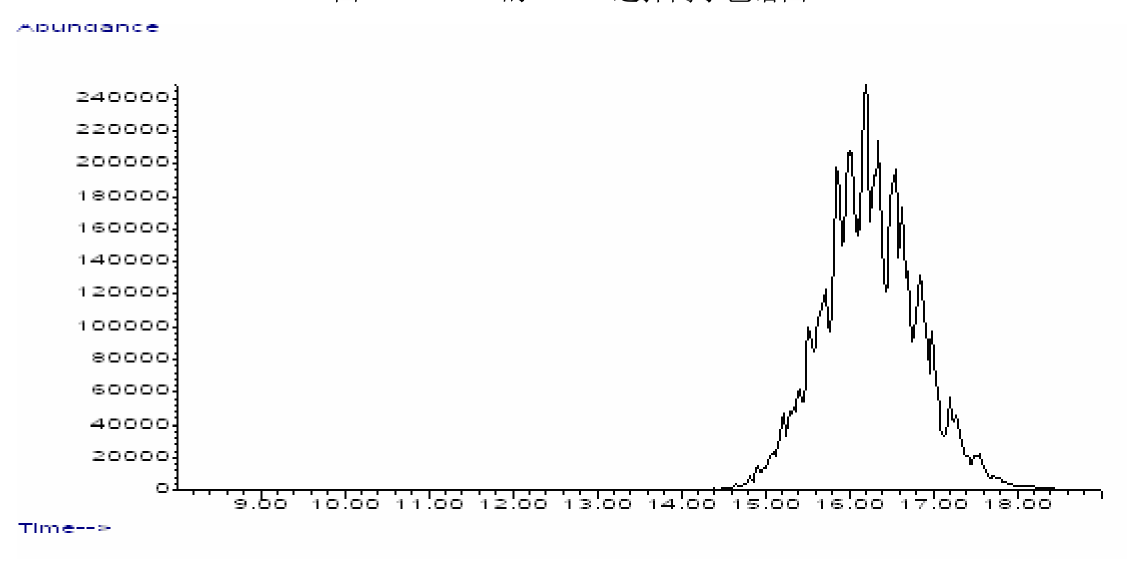


图 C.5　DIDP 的 GC-MS 选择离子色谱图

附录 D

（规范性附录）

挥发性有机化合物含量（VOC）的测定

D.1 原理

试样经气相色谱法测试，如未检测出含有沸点大于 250℃的有机化合物，所测试的挥发分数值即为产品的VOC 含量；如测试出含有沸点大于 250℃的有机化合物，则对试样中沸点大于 250℃的有机化合物进行定性鉴定和定量分析。从挥发分（V）中扣除试样中沸点大于 250℃化合物的含量（$V_{漆}$）即为产品的VOC 含量。

D.2 材料和试剂

D.2.1 载气：氮气，纯度≥99.995%；

D.2.2 燃气：氢气，纯度≥99.995%；

D.2.3 助燃气：空气；

D.2.4 辅助气体（隔垫吹扫和尾吹气）：与载气具有相同性质的氮气；

D.2.5 内标物：试样中不存在的化合物，且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离。纯度至少为 99%（质量分数），或已知纯度。例如：邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯等。

D.2.6 校准化合物：用于校准的化合物，其纯度至少为 99%（质量分数），或已知纯度。

D.2.7 稀释溶剂：用于稀释试样的有机溶剂，不含有任何干扰测试的物质。纯度至少为 99%（质量分数），或已知纯度。例如：乙酸乙酯等。

D.2.8 标记物：用于按 VOC 定义区分 VOC 组分与非 VOC 组分的化合物。本标准中为己二酸二乙酯（沸点 251℃）。

D.3 仪器设备

D.3.1 气相色谱仪，具有以下配置

D.3.1.1 分流装置的进样口，并且汽化室内衬可更换；

D.3.1.2 程序升温控制器；

D.3.1.3 检测器

可以使用下列三种检测器中的任意一种：

D.3.1.3.1 火焰离子化检测器（FID）；

D.3.1.3.2 已校准并调谐的质谱仪或其他质量选择检测器；

D.3.1.3.3 已校准的傅立叶变换红外光谱仪（FT-IR 光谱仪）。

注：如果选用 D. 3.1.3.2 或 D. 3.1.3.3 检测器对沸点大于 250℃的有机化合物进行定性鉴定，仪器应与气相色谱仪相连并根据仪器制造商的相关说明进行操作。

D.3.1.4 色谱柱：聚二甲基硅氧烷毛细管柱，或相当型号；

D.3.2 进样器：微量注射器，10μl；

D.3.3 配样瓶：约 10ml 的玻璃瓶，具有可密封的瓶盖；

D.3.4 天平：精度 0.1mg。

D.4 气相色谱测试条件

色谱柱：聚二甲基硅氧烷毛细管柱，30m×0.25mm×0.25μm；

进样口温度：300℃；

检测器：FID，温度：300℃；

柱温：起始温度 160℃保持 1min，然后以 10℃/min 升至 290℃保持 15min；

载气流速：1.2ml/min；

分流比：分流进样，分流比可调；

进样量：1.0μl。

注：也可根据所用仪器的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

D.5 测试步骤

D.5.1 密度

按产品说明书规定的比例混合各组分样品，搅拌均匀后，按 GB/T 6750 的规定测定试样的密度（ρ）。试验温度：(23±2）℃。

D.5.2 挥发分（V）

按产品说明书规定的比例混合各组分样品，搅拌均匀后，按GB/T 1725的规定测定试样的挥发分（V）含量。试验条件：（105±2）℃/3h。

D.5.3 挥发性有机化合物（VOC）

D.5.3.1 试样中不含沸点大于250℃有机化合物的VOC含量的测定

如产品经D.5.3.2.2定性未发现含有沸点大于250℃的有机化合物，按公式（D.1）计算涂料的VOC含量。

$$VOC = V \times \rho \times 1000 \quad \text{(D.1)}$$

式中：

VOC——涂料的VOC含量，单位为克每升（g/L）；

V——测试试样中挥发分的质量分数；

ρ——（23±2）℃时测试试样的密度，单位为克每毫升（g/ml）；

1000——转换因子。

D.5.3.2 试样中含沸点大于250℃有机化合物的VOC含量的测定

D.5.3.2.1 色谱仪参数优化

按D.4中的色谱测试条件，每次都应该使用已知的校准化合物对其进行最优化处理，使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

D.5.3.2.2 定性分析

D.5.3.2.2.1 将标记物注入色谱仪中，测定其在聚二甲基硅氧烷毛细柱上的保留时间，以便按3.1给出的VOC定义确定色谱图中的积分起点。

D.5.3.2.2.2 按产品说明书规定的比例混合各组分样品，搅拌均匀后，将其注入色谱仪，记录色谱图，并对每种保留时间高于标记物的化合物进行定性鉴定。优先选用的方法是气相色谱仪与质量选择检测器（D.3.1.3.2）或FT-IR光谱仪（D.3.1.3.3）联用，并使用D.4中给出的气相色谱测试条件。

D.5.3.2.3 校准

D.5.3.2.3.1 如果适合校准用的化合物可购买到，应使用下列方法测定相对校正因子。

D.5.3.2.3.1.1 校准样品的配制：分别称取一定量（精确至0.1mg）D.5.3.2.2鉴定出的各种校准化合物于配样瓶（D.3.3）中，称取的质量与待测试样中各自的含量应在同一数量级。再称取与待测化合物相同数量级的内标物(D.2.5)于同一配样瓶中，用适量稀释溶剂(D.2.7)稀释混合物，密封配样瓶，并摇匀。

D.5.3.2.3.1.2 相对校正因子的测试：在与测试试样相同的气相色谱测试条件下按D.5.3.2.1的规定优化仪器参数。将适当数量的校准化合物注入气相色谱仪中，记录色谱图，按公式（D.2）分别计算每种化合物的相对校正因子：

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \quad \cdots\cdots \text{（D.2）}$$

式中：

R_i——化合物i的相对校正因子；

m_{ci}——校准混合物中化合物i的质量，单位为克（g)；

m_{is}——校准混合物中内标物的质量，单位为克（g)；

A_{is}——内标物的峰面积；

A_{ci}——化合物i的峰面积。

R_i值取两次测试结果的平均值，其相对偏差应小于 5%，保留三位有效数字。

D.5.3.2.3.2 若出现未能定性的色谱峰或者校准用的有机化合物未商品化，则假设其相对于邻苯二甲酸二甲酯的校正因子为 1.0。

D.5.3.2.4 试样的测试

D.5.3.2.4.1 试样的配制：按产品说明书规定的比例混合各组分样品，搅拌均匀。称取搅拌均匀后的试样 2g（精确至 0.1mg）以及与被测物相同数量级的内标物（D.2.5）于配样瓶（D.3.3）中，加入适量稀释溶剂（D.2.7）（以能进样为宜）于同一配样瓶中稀释试样，密封配样瓶，并摇匀。

D.5.3.2.4.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

D.5.3.2.4.3 将标记物（D.2.8）注入气相色谱仪中，记录其在聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的保留时间，以便按 3.1 给出的 VOC 定义确定色谱图中的积分起点。

D.5.3.2.4.4 将 1.0μl 按 D.5.3.2.4.1 配制的试样注入气相色谱仪中，记录色谱图，并记录各种保留时间高于标记物的化合物峰面积，然后按公式（D.3）分别计算试样中所含的各种沸点大于 250℃化合物的质量分数。

$$V_{漆i} = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \quad \text{（D.3）}$$

式中：

$V_{漆i}$——涂料中沸点大于 250℃化合物i的质量分数，单位为克每克（g/g）；

R_i——化合物i的相对校正因子；

m_{is}——内标物的质量，单位为克（g）；

m_s——测试试样的质量，单位为克（g）；

A_i ——化合物i的峰面积；

A_{is}——内标物的峰面积。

平行测试两次，$V_{漆i}$值取两次测试结果的平均值。两次测定结果的相对偏差应小于 10%。

D.5.3.2.4.5 涂料中沸点大于 250℃化合物的含量按公式（D.4）计算。

$$V_{漆} = \sum_{i=1}^{n} V_{漆i} \quad \text{（D.4）}$$

式中：

$V_{漆}$——涂料中沸点大于 250℃化合物的质量分数。

D.5.3.2.5 涂料中沸点小于等于 250℃ VOC 的含量按公式（D.5）计算。

$$VOC = (V - V_{漆}) \times \rho \times 1000 \quad \cdots\cdots (D.1)$$

式中：

VOC——涂料中沸点小于等于250℃的VOC含量，单位为克每升（g/L）；

V——测试试样中挥发物的质量分数；

$V_{漆}$——测试试样中沸点大于 250℃化合物的质量分数；

ρ——（23±2）℃时测试试样的密度，单位为克每毫升（g/ml）；

1000——转换因子。

D.6 精确性

D.6.1 重复性

同一操作者在同样的条件下，对同一个试验物质所得结果的相对偏差应小于5%。

D.6.2 再现性

不同的操作者，在不同的实验室里，对同一个试验物质所得结果的相对偏差应小于10%。

附录 E

（规范性附录）

苯、甲苯、乙苯与二甲苯的测定——气相色谱分析法

E.1 原理

试样经稀释后直接注入气相色谱仪中，经色谱柱分离后，用氢火焰离子化检测器检测，以内标法定量。

E.2 材料和试剂

E.2.1 载气：氮气，纯度≥99.995%；

E.2.2 燃气：氢气，纯度≥99.995%；

E.2.3 助燃气：空气；

E.2.4 辅助气体（隔垫吹扫和尾吹气）：与载气具有相同性质的氮气；

E.2.5 内标物：试样中不存在的化合物，且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离。纯度至少为 99%（质量分数），或已知纯度。例如：正庚烷、正戊烷等。

E.2.6 校准化合物：苯、甲苯、乙苯和二甲苯，纯度至少为 99%（质量分数），或已知纯度。

E.2.7 稀释溶剂：用于稀释试样的有机溶剂，不含有任何干扰测试的物质。纯度至少为 99%（质量分数），或已知纯度。例如：乙酸乙酯、正己烷等。

E.3 仪器设备

E.3.1 气相色谱仪，具有以下配置

E.3.1.1 分流装置的进样口，并且汽化室内衬可更换；

E.3.1.2 程序升温控制器；

E.3.1.3 检测器：火焰离子化检测器（FID）；

E.3.1.4 色谱柱：应能使被测物足够分离，如聚二甲基硅氧烷毛细管柱、6%腈丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱、聚乙二醇毛细管柱，或相当型号；

E.3.2 进样器：微量注射器，10μl；

E.3.3 配样瓶：约 10ml 的玻璃瓶，具有可密封的瓶盖；

E.3.4 天平：精度 0.1mg。

E.4 气相色谱测试条件

色谱柱：聚二甲基硅氧烷毛细管柱，30m×0.25mm×0.25μm；

进样口温度：240℃；

检测器温度：280℃；

柱温：初始温度 50℃保持 5min，然后以 10℃/min 升至 280℃保持 5min；

柱前压：35kPa；

分流比：分流进样，分流比可调；

进样量：1.0μl。

注：也可根据所用仪器的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

E.5 测试步骤

E.5.1 色谱仪参数优化

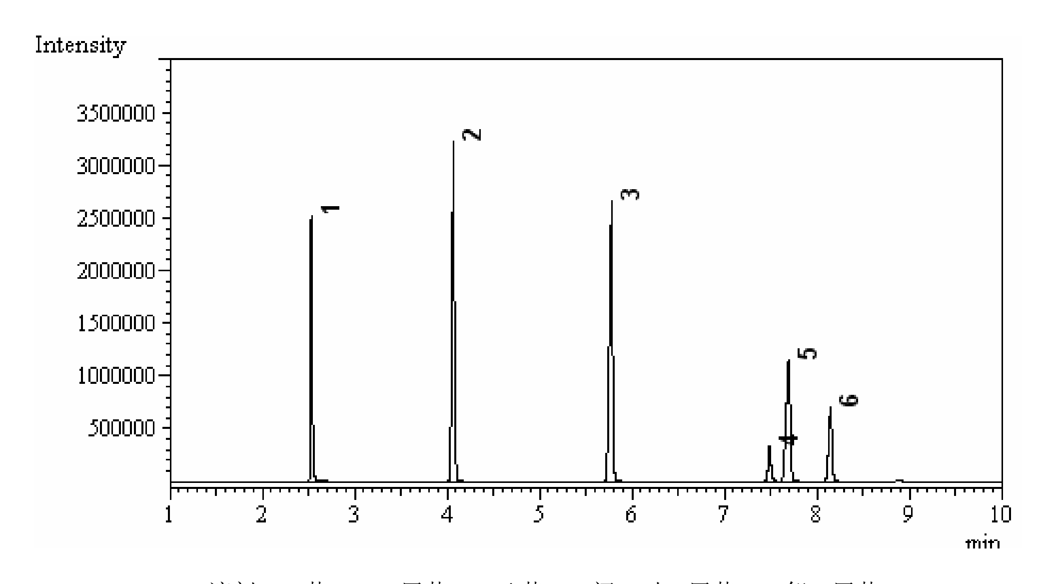
按 E.4 中的色谱测试条件，每次都应该使用已知的校准化合物对其进行最优化处理，使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

E.6.2 定性分析

E.6.2.1 按 E.5.1 的规定使仪器参数最优化。

E.6.2.2 被测组份保留时间的测定

将 1.0 μl 含 E.2.6 所示被测组份的标准溶液注入色谱仪，记录色谱图。各被测组份在聚二甲基硅氧烷毛细管柱上得出峰顺序见图 E.1。



1.溶剂　2.苯　　3.甲苯　4.乙苯　5.间、对二甲苯　6.邻二甲苯

图 E.1 被测物出峰顺序

8.2.3 定性检验样品中的组份

按产品说明书规定的比例混合各组分样品，搅拌均匀后，用适量的乙酸乙酯稀释试样，将其注入色谱仪，记录色谱图，并与图 E.1 比较确定是否存在被测物。

E.6.3 定量测定

E.6.3.1.校准

E.6.3.1.1 校准样品的配制：分别称取一定量（精确至 0.1mg）E.2.6 中的各种校准化合物于配样瓶（E.3.3）中，称取的质量与待测试样中各自的含量应在同一数量级；再称取与待测化合物相同数量级的内标物（E.2.5）于同一配样瓶中，用适量稀释溶剂（E.2.7）稀释混合物，密封配样瓶，摇匀。

E. 6.3.1.2 相对校正因子的测试：在与测试试样相同的色谱测试条件下按 E.5.1 的规定优化仪器参数。将适当数量的校准化合物注入气相色谱仪中，记录色谱图。按下列公式分别计算相对校正因子：

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (E.1)$$

式中：

R_i——苯、甲苯、乙苯、二甲苯各自对应内标物的相对校正因子；

m_{ci}——苯、甲苯、乙苯、二甲苯校准混合物中各自的质量，单位为克（g）；

m_{is}——校准混合物中内标物的质量，单位为克（g）；

A_{is}——内标物的峰面积；

A_{ci} ——苯、甲苯、乙苯、二甲苯校准混合物中各自的峰面积。

R_i值取两次测试结果的平均值，其相对偏差应小于 5%，保留三位有效数字。

E.6.3.2 试样的测试

E.6.3.2.1 试样的配制：按产品说明书规定的比例混合各组分样品，搅拌均匀。称取搅拌均匀后的试样 2g(精确至 0.1mg)以及与被测物相同数量级的内标物(E.2.5)于配样瓶(E.3.3)中，加入适量稀释溶剂（D.2.7）（以能进样为宜）于同一配样瓶中稀释试样，密封配样瓶，并摇匀。

E.6.3.2.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

E.6.3.2.3 将 1.0μl 按 E.5.3.2.1 配制的试样注入气相色谱仪中，记录色谱图，然后按公式（E.2）分别计算试样中所含的的质量分数。

$$m_b = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \times 100 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (E.2)$$

式中：

m_b——涂料中苯、甲苯、乙苯、二甲苯各自的质量分数，(%)；

R_i——对应的苯、甲苯、乙苯、二甲苯的相对校正因子；

m_{is}——内标物的质量，单位为克（g）；

m_s——测试试样的质量，单位为克（g）；

A_i ——对应的苯、甲苯、乙苯、二甲苯的峰面积；

A_{is}——内标物的峰面积。

注：如遇到采用 E.4 中的色谱测试条件不能有效分离被测物而难以准确定量时，可换用其它类型的色谱柱（见 E.3.14 所列）或色谱测试条件，使被测物有效分离后再定量。

E.7 精确性

E.7.1 重复性

同一操作者在同样的条件下，对同一个试验物质所得结果的相对偏差应小于5%。

E.7.2 再现性

不同的操作者，在不同的实验室里，对同一个试验物质所得结果的相对偏差应小于10%。